

訂正版



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/065521 A1

(51) 国際特許分類: C09K 11/08, 11/64
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/017095
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-11518 2003 年 1 月 20 日 (20.01.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大電株式会社 (DAIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒830-8511 福岡県久留米市南 2 丁目 1 5 番 1 号 Fukuoka (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関 1-3-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徐超男 (XU, Chao-Nan) [CN/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 807 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 西久保桂子 (NISHIKUBO, Keiko) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町字野々下 807 番地 1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 張書秀 (ZHANG, Shuxiu) [CN/JP]; 〒849-0124 佐賀県三養基郡上峰町堤 2100-19 大電株式会社内 Saga (JP). 尾畠道夫 (OBATA, Michio) [JP/JP]; 〒849-0124 佐賀県三養基郡上峰町堤 2100-19 大電株式会社

内 Saga (JP). 丹野 裕明 (TANNO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒849-0124 佐賀県三養基郡上峰町堤 2100-19 大電株式会社内 Saga (JP).

(74) 代理人: 梶原 克彦 (KAJIHARA, Katsuhiko); 〒830-0017 福岡県久留米市日吉町 1 8 番地の 5 5 梶原特許事務所 Fukuoka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(48) この訂正版の公開日: 2005 年 6 月 16 日

(15) 訂正情報:
PCT ガゼット セクション II の No.24/2005 (2005 年 6 月 16 日) を参照

[続 葉 有]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGH BRIGHTNESS LUMINESCENT MATERIAL AND HIGH BRIGHTNESS LUMINESCENT MATERIAL

(54) 発明の名称: 高輝度発光体の製造方法および高輝度発光体

(57) Abstract: A method for preparing fine particles of a high brightness luminescent material improved in crystallinity; and a high brightness luminescent material prepared by the method. In an embodiment, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM) as a high brightness luminescent material is prepared by a method which comprises providing an aqueous solution containing an aluminum alcoholate and water-soluble compounds of barium, magnesium and europium, adding an acid to the aqueous solution to form an acidic solution, heating the acidic solution to ca.900°C and conducting a calcination at the temperature for a short time, and subsequently, firing the calcined product at a temperature higher than that for the calcination, for example, 1400°C or higher. The method allows the preparation of BAM which comprises spherical fine particles having a pure phase and being improved in crystallinity, and thus is reduced in the deterioration by heat or VUV.

(57) 要約: 結晶性が向上した高輝度発光体微粒子の製造方法およびそれによって得られた高輝度発光体を提供する。高輝度発光体として、例えば、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM) を製造する場合に、アルミニウムアルコラートと、バリウム、マグネシウム、およびユーロピウムの水溶性化合物とを含む水溶液に酸を添加して酸性溶液とした後、900°C程度で加熱して短時間仮焼成を行い、続いて、仮焼成物を仮焼成の温度よりも高い1400°C以上で本焼成を行うことにより、純相でしかも結晶性が向上された球状微粒子のBAMを製造することができる。得られたBAMは結晶性が向上しているので、熱劣化およびVUV劣化を低減することができる。

WO 2004/065521 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

高輝度発光体の製造方法および高輝度発光体

技術分野

本発明は、高輝度発光体の製造方法および高輝度発光体に関し、より詳細には、真空紫外線を照射することにより発光し、プラズマディスプレイパネル(PDP)の蛍光体層として好適に利用することのできる高輝度真空紫外線励起発光体の製造方法および高輝度真空紫外線励起発光体に関するものである。

背景技術

情報化産業時代の到来と共に、平面薄型の大型フラットディスプレイの需要が高まり、プラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel; PDP)が注目されている。PDPは、例えば、壁掛けテレビや、マルチメディアディスプレイなどとして、デジタルデータの画像表示に特に適している。

このため、PDPに関する研究は、世界中で精力的に行われている。日本では世界に先行してPDP開発が行われ、PDPの世界シェアの8割以上を日本が占めている。PDPの生産量は、2001年度では20万台に達しており、2002年度には40万台に達し、2005年度には600万台の市場規模となることが予測されている。

一般に、PDPは、2枚のガラス基板が互いに平行かつ対向して配設されており、2枚のガラス基板の間には、隔壁により区切られNeやXeなどの希ガスが封入された放電空間が多数配設されている。2枚のガラス基板のうちPDPの観察者側のガラス板が前面板でありもう一方のガラス板が背面板であるが、前面板の背面板側に電極が形成され、これを覆って誘電体層が形成されており、さらにその上に保護膜(MgO層)が形成されている。背面板となるガラス基板の前面板側には前面板に形成された電極と交差するようにアドレス電極が形成されてお

り、さらに背面板上（セルの底面に該当する。）と隔壁の壁面を覆うようにして蛍光体層が設けられている。電極間に交流電圧を印加し、放電により生じる真空紫外線により蛍光体を発光させ、前面板を透過する可視光を観察者が視認するようになっている。

従来、PDPの蛍光体層に用いられる発光体は、例えば、固相反応法によって製造されている。具体的には、固相反応法は、所定の組成を生成するための各原料を粉末状で混合し、1600℃以上の高温で焼成して、各原料間で固相反応を行うことにより、目的とする発光体を製造する方法である。

固相反応法においては、反応を促進するために、高温で焼成する時に液相となるようなフラックス剤、例えば、フッ化アルミニウム、ホウ酸、水酸化ナトリウム、塩化アンモニウムなどが添加される。

しかしながら、一般に、固相反応法によって製造される発光体の粒子は、粗大化する傾向があり、発光体の微粒子を製造することが困難であるという問題点を有している。

そこで、この問題点を解決するために、発光体の各原料を有機溶媒中で反応させることによって、発光体の微粒子が製造されている。しかしながら、この方法によって得られた発光体は、結晶性が低いため、十分な発光輝度が得られないという問題点を有している。

そこで、固相反応法や有機溶媒中での反応における問題点を解決するために、下記の特許文献1に高輝度発光体の製造方法が開示されている。具体的には、トリイソプロポキシアルミニウム、硝酸ストロンチウム、硝酸ユーロピウム、およびホウ酸の水溶液に、アンモニア水を添加してアルカリ性としてゲル溶液を調整し、次に、このゲル溶液にジメチルホルムアミドを加えて混合した後、150℃で乾燥する。続いて、この乾燥物を酸化雰囲気中700℃で仮焼成し、得られた仮焼成物を粉碎した後、5体積%水素含有アルゴン中、1300℃で本焼成を行う。このようにして、不純物相を全く含まない平均粒子径1.5μmの SrAl_2O_4 を製造している。

特許文献 1

特開 2002-220587 号公報（公開日 2002 年 8 月 9 日）

一般に、PDP は、CRT に比べ発光効率が低く、消費電力が大きい。このため、PDP は高輝度と低消費電力化のための高い発光効率及要求される。

したがって、PDP の発光輝度を高くするために、真空紫外線による励起において真空紫外線励起発光体の発光効率を向上することが求められる。

PDP では、真空紫外線励起発光体は、発光体塗布膜を形成した蛍光体層として適用される。具体的には、真空紫外線励起発光体にバインダー樹脂を加えて塗料化し、基板に均一に塗布した後、空气中で熱処理してバインダーを熱分解することにより蛍光体層を形成する。

一般に、蛍光体層の発光強度は、真空紫外線励起発光体の発光強度よりも低くなることが知られている。この原因の 1 つは、蛍光体層を形成する際の熱処理時に、真空紫外線励起発光体の発光中心が酸化するためである。例えば、PDP の青色蛍光体として唯一実用化されている BAM では、付活剤の Eu^{2+} が Eu^{3+} に酸化するためである。このような現象は、「熱劣化」または「ベーキング劣化」と称される。

また、PDP は、蛍光体層に、継続的に Xe ガス放電プラズマによる真空紫外線（VUV）を照射することによって、真空紫外線励起発光体の発光を利用している。しかし 蛍光体層の発光強度は、真空紫外線照射により経時的に減少する。この現象は「VUV 劣化」と称される。

したがって、高輝度発光体を、真空紫外線励起発光体として用いた場合でも、その熱劣化および VUV 劣化が大きければ、PDP の蛍光体層として使用できないことになる。

発光体の発光効率を向上させるためには、発光体の粒子径を小さくすることと、発光体の結晶構造の向上とを同時に行うことが必要となる。従来の真空紫外線励起発光体微粒子は、不純物相を含んでいるため純度が低い。このため、安定な結

晶構造を形成することができない。その結果、熱や真空紫外線に対して不安定になり、熱劣化やVUV劣化の原因となっていると予想される。

PDPにおいて、熱劣化やVUV劣化が特に大きいのは、ユーロピウム付活アルミン酸バリウムマグネシウム ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (以下「BAM」と称する)) である。BAMは、PDPの青色蛍光体層として、唯一実用化されているが、熱劣化およびVUV劣化が大きいために、その改善が求められている。

前述のように、特許文献1には高輝度発光体の製造方法が開示されているが、BAMを製造した例は記載されていない。また、この方法に従い、アルカリ性条件下BAMを製造すると、BAMの純相を得るために1600℃以上の高温での焼成温度が必要となる。その結果、高温のためにBAMの熱劣化が生じ、発光強度が低くなるという問題点を有している。

そこで、本願発明は、上記従来の課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、高輝度発光体の結晶性を向上することにより、しかも熱劣化やVUV劣化を低減し、例えば、PDPなどの蛍光体層として好適に利用することのできる高輝度発光体の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、高輝度発光体の結晶性の向上について、鋭意に検討した。その結果、高輝度発光体を製造する原料として、アルミニウムアルコラートと、その他の金属化合物とを含む溶液を酸性溶液とした後、当該酸性溶液を仮焼成し、続いて、本焼成することにより結晶性の改善された高輝度発光体の球状粒子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の高輝度発光体の製造方法は、上記の課題を解決するために、アルミン酸を含む母体物質と、希土類金属イオンおよび／または遷移金属イオンからなる発光中心とから構成される高輝度発光体の製造方法において、アルミン酸の原料であるアルミニウムアルコラートと、発光中心の原料である希土類金属

および／または遷移金属の金属化合物とを含む水系溶媒の溶液を酸性溶液にする工程と、上記酸性溶液を酸化条件下、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ に加熱して仮焼成を行う工程と、上記仮焼成によって得られた仮焼成物を粉碎し、還元条件下、上記仮焼成の加熱温度よりも高い温度に加熱して本焼成を行う工程とを含むことを特徴としている。

上記の構成によれば、アルミン酸および発光中心の原料を含む水系溶媒の溶液を酸性にすることにより、溶液が、膠質化、すなわち、ゾルゲル化する。続いて、この溶液を仮焼成することにより、水系溶媒は除去され、略球状粒子の発光体を得られる。さらに、仮焼成によって得られた略球状粒子を、仮焼成温度よりも高い温度で本焼成することにより、粒子径を維持したまま、発光体の結晶性を向上することができる。このようにして、高輝度発光体を製造することができる。

また、上記の構成によって得られた高輝度発光体は、結晶性が向上しているので、例えば、熱や紫外線に対しても安定となる。このため、熱劣化およびVUV劣化が低減された高輝度発光体を提供することができる。

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記酸性溶液のpHは、1以上7以下であることが好ましい。

これにより、本焼成を、従来の焼成温度である 1600°C よりも低い温度で行うことができる。すなわち、本発明によれば、高温で劣化するおそれのある高輝度発光体も製造することができる。

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記本焼成の焼成温度は、 1400°C 以上 1600°C 以下であることが好ましい。

これにより、従来よりも焼成温度の低い 1400°C 程度で焼成することにより、高輝度発光体を製造することができる。

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記金属化合物は、硝酸塩であることが好ましい。

これにより、仮焼成を還元条件下で行うことができる。したがって、酸化により劣化しやすい高輝度発光体であっても、劣化を低減して製造することができる。

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記発光中心は、Eu、Pm、Pr、Yb、Ce、Nd、Tb、Gd、およびErから選択される1種以上の金属を含んでいることが好ましい。

これらの金属は、例えば、PDPなどの表示装置に用いられる発光体の発光中心として使用される。したがって、上記の構成によれば、汎用性の高い高輝度発光体を製造することができる。

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記高輝度発光体は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ で示されるBAM系発光体であることが好ましい。換言すれば、上記紫外線励起発光体の母体物質は $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ であり、発光中心イオンは Eu^{2+} である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (BAM)であることが好ましい。

BAM系発光体は、PDPの青色蛍光体として唯一実用化されている。しかし、熱劣化およびVUV劣化が大きいことが問題となっている。

上記の構成によれば、発光体の結晶性が向上しており、熱劣化およびVUV劣化が低減されたBAM系発光体を提供することができる。

本発明の高輝度発光体の製造方法において、上記水系溶媒の溶液にフラックス剤または増粘剤が添加されることが好ましい。例えば、フラックス剤として、フッ化アルミニウム、フッ素化ホウ素アンモニウム (NH_4BF_4)、ホウ酸などを、増粘剤として、PVAなどを添加することが好ましい。

上記フラックス剤としては、 NH_4BF_4 を添加することがより好ましい。これにより、得られた高輝度発光体の結晶性がさらに向上する。

フラックス剤は、高温での液相形成を促進すると共に、反応触媒の役割も果たす。また、増粘剤は、発光体微粒子の結晶化を促進する役割を果たす。

したがって、フラックス剤や増粘剤を添加することにより、高輝度発光体の結晶性を、さらに向上できる。その結果、熱劣化やVUV劣化の影響を低減した高輝度発光体を製造できる。製造した高輝度発光体は、例えば、PDPの蛍光層に適用することができるので、一層高輝度のプラズマディスプレイパネルを製造できる。

本発明の高輝度発光体は、上記の課題を解決するために、本発明の高輝度発光体の製造方法によって得られた高輝度発光体であることを特徴としている。

上記の構成によれば、高輝度発光体の結晶性が向上しているので、熱劣化およびVUV劣化が低減された高輝度発光体を提供することができる。

本発明の高輝度発光体は、真空紫外線によって励起されるものであることが好ましい。

これにより、高輝度発光体を、特にPDPの蛍光体層に適した真空紫外線励起発光体として提供することができる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1および比較例により製造されたBAMの発光輝度および発光スペクトルを示すグラフ、

図2は、実施例1および比較例により製造されたBAMのXRDパターンを示した図である。

発明を実施するための最良の形態

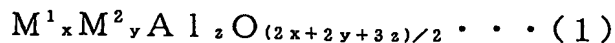
本発明の実施の一形態について、説明すれば以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明の高輝度発光体の製造方法は、結晶性が向上した高輝度発光体の微粒子を製造するものである。

まず最初に、本発明の製造方法によって製造される高輝度発光体について説明する。本発明の製造方法によって製造される高輝度発光体は、アルミン酸(Al_2O_3)を少なくとも含む母体物質と、発光中心とから構成されるアルミン酸塩系発光体である。

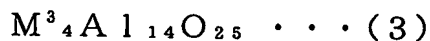
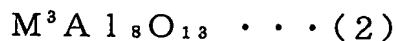
上記母体物質としては、アルミン酸の他にさらにアルミニウム以外の金属酸化物を含んでいてもよい。例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、および希土類金属の酸化物が、さらに含まれていてもよい。

具体的には、この母体物質としては、一般式 (1)



(式中の M^1 および M^2 は、Ca、Mg、Ba、Srのようなアルカリ土類金属、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのような希土類金属、Sb、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、Wのような遷移金属、また、 M^1 および M^2 の一部はLi、Na、K、Rb、Cs、Frのようなアルカリ金属、およびSi、Al、In、Ga、Geの中から選ばれた少なくとも1種類の金属で置換できるもので、x、yおよびzは、整数である。)

で表されるアルミン酸や、一般式 (2) ~ (6)



(式中の M^3 は、Ca、Ba、SrおよびMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属である)

で表される化合物や、SrO、MgO、ZrO₂、TiO₂、Y₃Al₅O₁₂、ZnO、LiAlO₂、CeMgAl₁₁O₁₉などの金属酸化物が含まれていてもよい。

一方、発光中心(付活剤ともいわれる)は、少なくとも1種類の希土類金属または遷移金属から形成される。具体的には、付活剤としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、などの希土類金属、好ましくはEu、Tm、Nd、Gd、Tbや、Sb、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、W、などの遷移金属、好ましくはMn、Fe、Cuが用いられる。

この発光中心の種類によって、高輝度発光体が発光する色の種類が変化する。例えば、PDPでは、Eu²⁺を発光中心とするEu²⁺付活青色発光体、Mn²⁺や

Tb³⁺を発光中心とするMn²⁺付活緑色発光体やTb³⁺付活緑色発光体、Eu³⁺を発光中心とするEu³⁺付活赤色発光体などが使用されている。

次に、本発明の高輝度発光体の製造方法について説明する。本製造方法は、前述したアルミン酸系発光体を製造するものであり、高輝度発光体の原料となる金属化合物を含む溶液を酸性溶液とした後、焼成することにより高輝度発光体を製造するものである。具体的には、以下（a）～（c）の工程を含んでいる。

すなわち、

（a）アルミニウムアルコラートと、発光中心の中心イオンとなる希土類金属イオンおよび／または遷移金属イオンとを含む水系溶媒の溶液を酸性溶液にする工程と、

（b）上記酸性溶液を酸化雰囲気下で仮焼成する工程と、

（c）上記仮焼成によって得られた仮焼成物を粉碎し、還元雰囲気下で本焼成する工程とを含んでいる。

工程（a）では、まず、後続する焼成する工程によって金属酸化物となる金属化合物を原料として、水系溶媒の溶液とする。これにより、高輝度発光体を構成する金属イオン溶液が形成される。

具体的には、母体物質として含まれるアルミン酸の原料として、アルミニウムアルコラートが使用される。例えば、モノメトキシジエトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、モノプロポキシジエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、などを挙げることができるが、特に限定されるものではない。

なお、アルコラート以外にも、焼成により、アルミン酸が得られる化合物を使用してもよい。例えば、アルミニウムの酸化物、ハロゲン化物（例えば塩化物）、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機物の塩や、酢酸塩、リンゴ酸塩、クエン酸塩などの有機化合物を使用してもよい。

一方、アルミン酸以外の金属酸化物を母体物質に含む場合は、その原料として、

上記金属（アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属）の化合物が使用される。例えば、対応する金属の酸化物、ハロゲン化物（例えば塩化物）、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機物の塩や、酢酸塩、リンゴ酸塩アルコラートなどの有機化合物の塩などを挙げることができるが、特に限定されるものではない。

また、発光中心の原料としては、対応する希土類金属または遷移金属の酸化物、ハロゲン化物（例えば塩化物）、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機物の塩や、酢酸塩、アルコラートなどの有機化合物の塩などを挙げることができるが、特に限定されるものではない。

各原料としては、安価で容易に熱分解できる金属の硝酸塩であることが好ましい。各原料として、硝酸塩を用いれば、後続する仮焼成を還元雰囲気下で行うことができる。このため、酸化によって劣化するおそれのある発光体を製造する場合は、特に原料として金属の硝酸塩を用いることが好ましい。

これらの原料の量は、製造する高輝度発光体の金属成分、すなわち、母体物質および発光中心の各金属成分の構成原子比に相当する割合の量を用いる。

これらの原料の金属化合物を金属イオン溶液とする溶媒としては、水系溶媒、例えば、水または水と水混和性溶媒、例えばエチルアルコールなどのアルコール系溶媒、アセトンなどのケトン系溶媒との混合物が用いられる。この際の全体の金属イオン濃度としては、特に限定されるものではないが、通常0.0001～10モル/Lの範囲内で選ばれる。

上記溶媒としては、安全性、操作性、環境の面から、水を用いることが好ましい。例えば、希土類イオンは、発光中心としての機能を効率よく発揮するために、発光体中のアルカリ土類金属を均一に置換する必要がある。溶媒として水を使用すれば、希土類イオンはアルカリ土類イオンと分子レベルでの混合を十分に行うことができる。これにより、発光中心の添加や、格子欠陥が効率よく制御することができる。

次に、このようにして得られる原料の金属イオン溶液の液性に、酸または塩基を添加して、酸性とする。これにより、金属イオン溶液は、膠質化、すなわちゾ

ルゲル溶液となる。この金属イオン溶液は、酸性であればよいが、 pH 1 以上 7 以下が好ましく、 pH 3 以上 6 以下がより好ましい。金属イオン溶液の液性を酸性にすることにより、後続の焼成を 1400°C 程度の低温で行うことができる。

また、BAMを製造する場合、原料の金属イオン溶液を pH 6 にすると、製造される BAMの発光強度が特に高くなり、後述するフラックス剤を添加しなくても、純相の BAMを製造することができる。

金属イオン溶液を酸性にするために添加する酸または塩基としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸などの無機酸や、酢酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸を用いることができ、塩基としては、例えば、アンモニア水などを用いることができる。添加する酸または塩基は、後続する焼成する温度よりも沸点が低いものを用いることが好ましい。これにより、焼成によって酸および塩基を発光体から除去することができる。

また、金属イオン溶液の pH を調製する時に、アンモニア水を用いることは好ましい。アンモニア水は、容易に熱分解できるので、仮焼成物を洗浄しなくてもよい。その結果、製造工程を省略することができるので、製造時間を大幅に短縮できると共に、環境にも配慮した製造方法を提供できる。

続いて、工程 (b) では、工程 (a) の酸性溶液を酸化雰囲気下、例えば、空气中で加熱して、仮焼成を行う。仮焼成を行う加熱温度および加熱時間は、原料の組成や焼成温度によっても異なるが、後続の本焼成の温度よりも低温、短時間行えばよい。具体的には、 600°C 以上の温度で、短時間行えばよい。例えば、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ で、数秒～1 時間以内で仮焼成を行う。これにより、酸性溶液の溶媒を乾燥して除去できると共に、熱分解により高輝度発光体の微粒子(仮焼成物)を得ることができる。なお、仮焼成物の形状は、略球状である。

続いて、工程 (c) では、工程 (b) の仮焼成によって得られ高輝度発光体の略球状粒子の仮焼成物を、粉碎した後、還元雰囲気下、例えば、アルゴン希釈 4 % 水素気流中で加熱して、本焼成を行う。これにより、仮焼成物よりもさらに高輝度の発光体を得られる。本製造方法では、本焼成を行うことにより、発光体の

結晶性が向上できるが、発光体の粒子が粗大化する傾向は見られなかった。

本焼成の加熱温度および加熱時間は、原料の組成や加熱温度によっても異なるが、1400℃～1600℃の温度で、0.1～6時間程度行えばよい。ただし、高温で劣化しやすい発光体を製造する場合には、低温で行うことが好ましい。

以上のようにして、略球状の微粒子の高輝度発光体を製造することができる。本製造方法によって得られる高輝度発光体の粒子径は、サブ μm ～数 μm に制御することができる。粒子径が小さければ、表面積が大きくなるので、発光効率が高くなる。したがって、例えば、プラズマディスプレイにおける蛍光体層の発光強度を向上できる。これにより、一層高輝度のプラズマディスプレイを提供できる。さらに、粒子が小さくなると、充填密度が高くなり、蛍光体層の発光強度が高くなる上、蛍光体層の厚さを薄くすることができ、製造コストを削減できる。

さらに、得られた高輝度発光体は、不純物を含まない単一相（純相）、すなわち、発光中心が母体物質の結晶に完全に固溶した相のみからなるものである。このため、発光体の結晶性が向上しており、従来よりも高輝度の発光体を得られる。発光体の結晶性が向上しているのは、発光中心である希土類金属や遷移金属が、母体物質に均一に取り込まれているためであると考えられる。それゆえ、粒子径が小さいにもかかわらず、高結晶性の発光体であるので、従来よりも高輝度の発光体を得ることができる。

さらに、発光体の結晶性が向上しているために、結晶構造が安定であるので、例えば、熱劣化や真空紫外線劣化を低減することができる。

このように、本製造方法によって得られる高輝度発光体は、結晶性が向上しており、特に、発光中心の分散性がよい。すなわち、発光体中の発光中心が母体物質に効率よく取り込まれている。これにより、この高輝度発光体は、発光輝度が高いばかりではなく、熱や真空紫外線などに対しても安定となる。その結果、従来よりも熱劣化やVUV劣化が低減することができる。

なお、工程（a）では、微粒子の結晶性を高めるために、上記金属イオン溶液にフラック剤や増粘剤などの添加剤を添加してもよい。

例えば、フラックス剤として、フッ化アルミニウム、ホウフッ化アンモニウム、ホウ酸などを、増粘剤として、PVAなどを添加してもよい。添加剤の添加量は、特に限定されるものではないが、 $0.001\text{mol}\%$ ～ $100\text{mol}\%$ 程度添加することができる。

また、工程（a）では、金属イオン溶液を酸性にしているが、 $\text{pH}8$ 以上のアルカリ性になると、本焼成の加熱温度を 1600°C 以上の高温が必要になる場合がある。

なお、金属イオン溶液の酸性～アルカリ性に調製すると、発光体の粒子径状を、板状、球状、ネットワーク状に制御することができる。

また、工程（a）の酸性溶液に、酸性溶液中の金属イオンの分散を安定化させる分散安定化剤を添加してもよい。例えば、分散安定剤として、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミドなどのジアルキルカルボン酸アミドを添加してもよい。これにより、焼成中にゾルゲル粒子が凝縮するのを防止でき、発光輝度が向上する場合がある。

分散安定剤を添加することにより、ゾルゲル粒子をコーティングし、高温焼成中の結晶粒子の凝縮と粗大化を抑制し、 1500°C で2時間の高温焼成後でも2ミクロン以下の微粒子が得られる。分散乳化剤として、特にジメチルホルムアミドの添加が有効である。また、分散安定剤を添加した際に、架橋反応を防ぐために、強く攪拌することが好ましい。

そして、得られたゾルゲル乳化液を乾燥すると、略球状のゲル粒子粉末が得られる。ここでの乾燥は、できるだけ急速に行う方がよい。例えば、乾燥炉の設定温度を沸点より高い温度に設定し、急速に乾燥することのできる蒸発皿を用いることができる。その他にも、超音波乾燥法、スプレー乾燥法、等により乾燥してもよい。

乾燥後、熱分解（仮焼成）することにより、略球状の発光体微粒子（仮焼成物）が得られる。なお、熱分解も、乾燥と同様、急速に行う方がよい。

このように、乾燥と仮焼成とを分けて行うこともできるが、前述したように、

乾燥と仮焼成とを同一の工程で行うこともできる。

また、工程（c）では、酸素濃度が0.2ppm以下、水分が0.5ppm以下の雰囲気下で行われることが好ましい。これにより、熱劣化の原因となる高輝度発光体の酸化を防止することができる。

本発明の高輝度発光体の製造方法は、後述の実施例のように、特にPDPの青色蛍光体層として利用できるBAMの製造に適している。BAMは、唯一上記青色蛍光体層として実用化されている。ところが、BAMの結晶中の発光中心Eu²⁺イオンの結合が弱いため、発光中心であるEu²⁺がEu³⁺へ酸化しやすいことが大きな原因となり、熱劣化やVUV劣化が大きいという問題点を有している。

PDPでは、赤・緑・青の3色を併せてフルカラー表示を実現している。そのうちの1色でも劣化して発光輝度が低下すると、理想的な画像表示を実現できなくなる。

一般に実用化されているBAMは、(Ba_{0.9}Eu_{0.1})MgAl₁₀O₁₇で示され、発光中心としてEu²⁺イオンを10%含んでいる。

このため、本発明の製造方法によって製造されるBAMもEu²⁺イオンを10%含んでいればよいが、その含有量は特に限定されるものではない。なお、一般に、希土類金属は高価であるので、十分な発光輝度を確保できれば、希土類金属の含有量は少ない方がよい。これにより、安価な高輝度発光体を提供できる。

一般に、粒子径が大きければ、粒子も成長していると考えられるため、発光輝度も高くなる。しかしながら、たとえ、粒子径が大きくても、発光体粒子の結晶性が悪ければ、粒子径に関係なく発光輝度も低くなる。例えば、BAMの場合、結晶中のBaとEuの置換が理想的に行われていなければ、Euが十分に発光できず、発光輝度が低くなる。さらに、熱劣化やVUV劣化も大きくなる。

本発明の高輝度発光体は、結晶性が向上しているので、粒子径に関係なく発光輝度も高くなり、熱劣化およびVUV劣化も低減することができる。

また、BAMの発光効率が悪いのは、BAMを構成するBa²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Eu²⁺のうち、特に発光中心であるEu²⁺の分散が悪いため発光に寄与する

ことができないことが原因であると考えられる。すなわち、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 中のBaが、発光中心のEuにうまく置換されていないことが原因であると考えられる。

また、BAMの熱劣化やVUV劣化が大きいのは、発光体の結晶構造に原因があると考えられる。すなわち、BAMでは、Euの結合が非常に弱いために劣化しやすいと推定される。BAMの結晶性が悪いと、発光中心イオンである Eu^{2+} イオンが、うまく置換されていないため、安定性が悪い上に、発光に寄与しにくいと考えられる。

本発明の製造方法で得られた高輝度発光体の微粒子は、粒子径は2ミクロン以下と小さいため、高分解能ディスプレイの作製が容易である。また、真空紫外励起発光強度や安定性は従来法で得られた発光体より高く、PDPの応用に適している。

なお、本発明の高輝度発光体から、PDP用蛍光体層を製造するためには、公知の方法にしたがって、上記の方法で製造された高輝度発光体に、バインダー樹脂を加えて塗料化し、基板に均一に塗布した後、空气中で熱処理してバインダーを熱分解することにより、蛍光体層を製造できる。この蛍光体層は、発光輝度が高いので、高輝度のPDPを製造することができる。

以上のように、本発明の高輝度発光体は、例えば、プラズマディスプレイパネルの蛍光体層に含まれる真空紫外線励起発光体として利用できる。すなわち、本発明の高輝度発光体の製造方法は、真空紫外線励起発光体の製造方法ということもできる。なお、上記高輝度発光体は、真空紫外線による励起だけではなく、応力励起、紫外線励起、プラズマ励起、電子線励起、電場励起などの各種発光体としても利用することができる。

本発明は、上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、以下の実施例では、熱劣化は塗布膜を空气中で500度30分熱処理後の発光強度の維持率で評価した。また、VUV劣化はプラズマ照射加速試験管で、22時間照射後の発光強度の維持率で評価した。

実施例1 BaMgAl₁₀O₁₇:Euの製造

まず、原料として、トリイソプロポキシアルミニウム0.5モル、バリウムの硝酸塩(Ba(NO₃)₂)0.045モル、マグネシウムの硝酸塩(Mg(NO₃)₂)0.05モル、ユウロピウムの硝酸塩(Eu(NO₃)₂)0.005モルを2Lの蒸留水に加え、金属イオン溶液とした。この金属イオン溶液を混合しながらアンモニア水(NH₃・H₂O)を添加して、pHを5.0とし、ゾル・ゲル溶液を形成した。次に、ゾル・ゲル溶液を、1100℃で熱処理して仮焼成した。続いて、得られた仮焼成物を粉碎し、還元雰囲気中に置いて、1500℃で2時間を本焼成することにより、略球状微粒子のBAM(平均粒子径は1.5ミクロン)を得た。

一方、従来の固相反応法では10ミクロン以上の粒子径になっている。本発明の粒子径は従来の方法で得たものより遥かに小さいことがわかった。

図2に、本実施例によって得られたBAMの結晶構造を示すXRDパターンを示す。これは、不純物相が全くない、非常に高い結晶性のBAMであった。固相法で得た比較例の結果と比べると、本発明の結晶性は固相反応法で得られたものより高いことが明らかとなった。

このように、本実施例では粒子径が小さいにも関わらず、高結晶性のBAMが得られた。

図1に真空紫外励起発光強度の比較を示した。図1に示すように、発光強度は固相反応法より高い発光体を得られた。

実施例 2

実施例 1 の金属イオン溶液に、フラックス剤として、硼フッ酸アンモニウム (NH_4BF_4) 0.005 モルを加えて、アンモニア水を添加して pH を 4.0 とした以外は、実施例 1 の方法と同様の方法により、酸性条件下で BAM を製造した。その結果、平均粒子径が $1.8 \mu\text{m}$ の BAM が得られた。

実施例 3

フラックス剤として、硼フッ酸アンモニウムの代わりにフッ化アルミニウムを加えた以外は、実施例 2 と同様の方法により、酸性条件下で BAM を製造した。その結果、平均粒子径が $2.0 \mu\text{m}$ の BAM が得られた。

実施例 4

フラックス剤として、硼フッ酸アンモニウムの代わりにホウ酸を加え、仮焼成温度を 900°C とした以外は、実施例 2 と同様の方法により、酸性条件下で BAM を製造した。その結果、平均粒子径が $2.0 \mu\text{m}$ の BAM が得られた。

実施例 1 ～ 4 で製造した BAM の発光輝度、熱劣化、および VUV 劣化を評価した結果を表 1 に示す。

表 1

試料	発光強度	熱劣化	VUV 劣化
実施例 1	1 2 0	6 5	4 5
実施例 2	1 1 8	8 0	6 0
実施例 3	1 1 4	7 0	5 5
実施例 4	1 1 2	7 0	4 5
比較例	1 0 0	6 0	3 0

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の高輝度発光体の製造方法は、アルミン酸の原料であるアルミニウムアルコラートと、発光中心の原料である希土類金属および／または遷移金属の金属化合物とを含む水系溶媒の溶液を酸性溶液にする工程と、上記酸性溶液を酸化条件下、600℃～1100℃に加熱して仮焼成を行う工程と、上記仮焼成によって得られた仮焼成物を粉砕し、還元条件下、上記仮焼成の加熱温度よりも高い温度に加熱して本焼成を行う工程とを含む構成である。

それゆえ、特に、発光中心の金属を均一に分散させることができ、高輝度発光体の結晶性を向上させることができる。これにより得られる高輝度発光体は、高輝度であるばかりではなく、熱劣化およびVUV劣化を低減することができる。このため、本発明の高輝度発光体は、例えば、PDPの蛍光体層として好適に利用することのできる、真空紫外線励起発光体として提供することができる。

請求の範囲

1. アルミン酸を含む母体物質と、希土類金属イオンおよび／または遷移金属イオンからなる発光中心とから構成される高輝度発光体の製造方法において、

アルミン酸の原料であるアルミニウムアルコラートと、発光中心の原料である希土類金属および／または遷移金属の金属化合物とを含む水系溶媒の溶液を酸性溶液にする工程と、

上記酸性溶液を酸化条件下、900℃～1100℃に加熱して仮焼成を行う工程と、

上記仮焼成によって得られた仮焼成物を粉砕し、還元条件下、上記仮焼成の加熱温度よりも高い温度に加熱して本焼成を行う工程とを含むことを特徴とする高輝度発光体の製造方法。

2. 上記酸性溶液のpHは、1以上7以下であることを特徴とする請求項1に記載の高輝度発光体の製造方法。

3. 上記本焼成の焼成温度は、1400℃以上1600℃以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の高輝度発光体の製造方法。

4. 上記金属化合物は、硝酸塩であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の高輝度発光体の製造方法。

5. 上記発光中心は、Eu、Pm、Pr、Yb、Ce、Nd、Tb、Gd、およびErから選択される1種以上の金属を含んでいることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の高輝度発光体の製造方法。

6. 上記高輝度発光体は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ で示されるBAM系発光体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の高輝度発光体の製造方法。

7. 上記水系溶媒の溶液に、フラックス剤または増粘剤が添加されることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の高輝度発光体の製造方法。

8. 上記フラックス剤として、 NH_4BF_4 が添加されることを特徴とする請求項

- 7に記載の高輝度発光体の製造方法。
9. 請求項1～8のいずれか1項に記載の高輝度発光体の製造方法によって得られた高輝度発光体。
10. 真空紫外線によって励起されるものであることを特徴とする請求項7に記載の高輝度発光体。

図 1

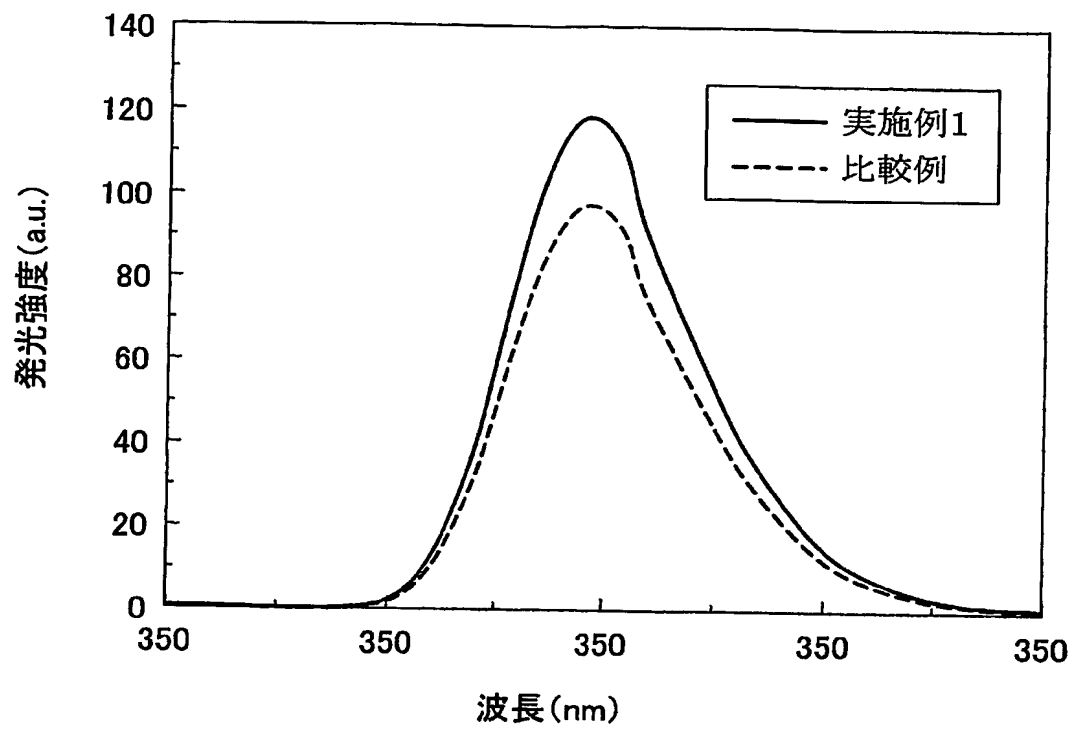
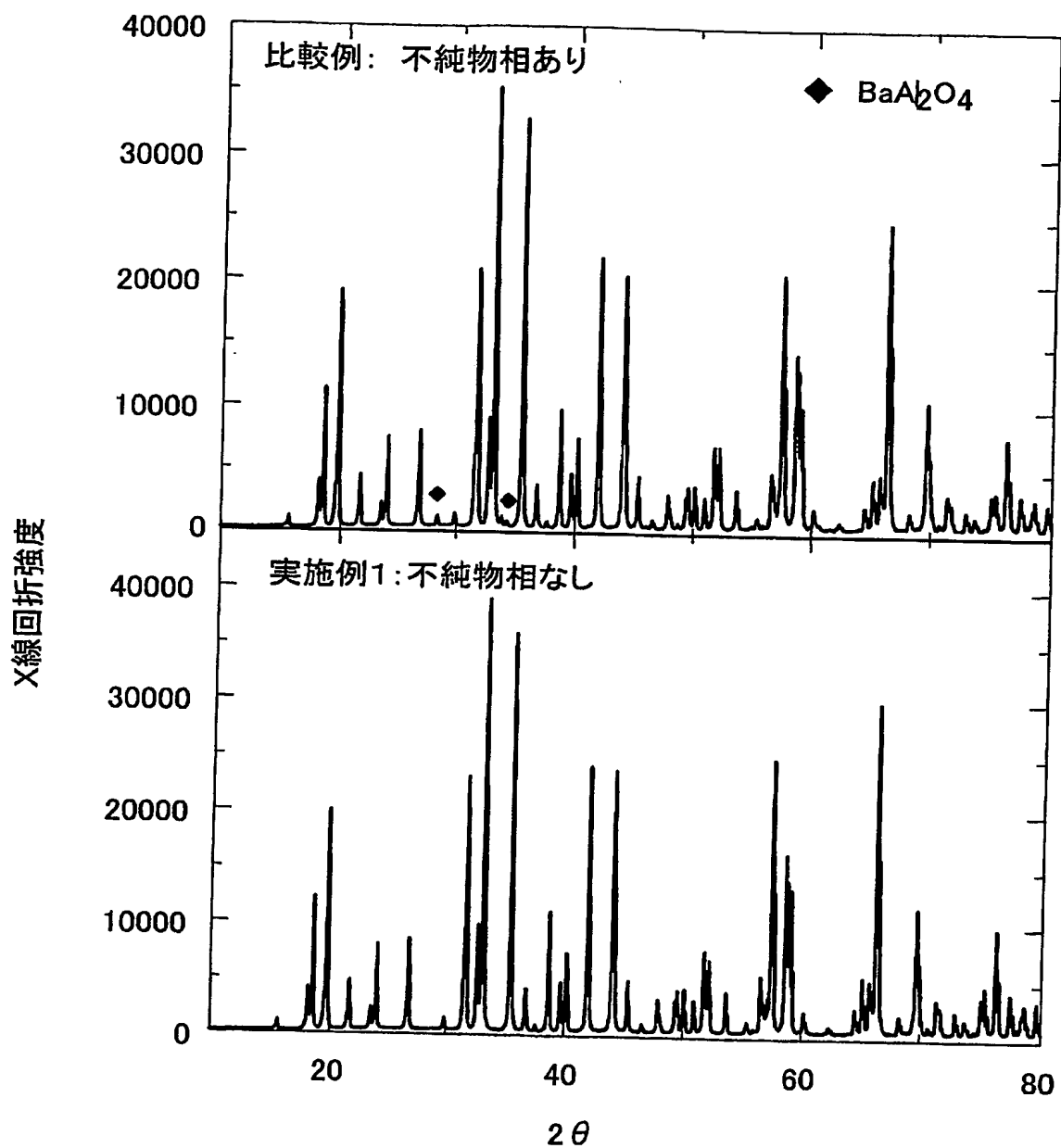


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/17095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/08, C09K11/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K11/08-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6423248 B1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 July, 2002 (23.07.02), Claims; examples & JP 2001-288465 A Claims; example 1	1-10
X	EP 990690 A1 (Citizen Watch Co., Ltd.), 05 April, 2000 (05.04.00), Claims; examples & WO 98/53025 A1 example 1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
18 February, 2004 (18.02.04)

Date of mailing of the international search report
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/17095

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-220587 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 59-138291 A (Kasei Optonix, Ltd.), 08 August, 1984 (08.08.84), Claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2000-159509 A (KRI International, Inc.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims; Par. Nos. [0014], [0020], [0023] to [0025] (Family: none)	1-10
P,A	JP 2003-183643 A (Konica Corp.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims; example 2 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷. C09K11/08, C09K11/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. C09K11/08-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6423248 B1 (松下電器産業株式会社) 2002. 07. 23 特許請求の範囲、実施例 & JP 2001-288465 A 特許請求の範囲、 実施例 1	1-10
X	EP 990690 A1 (シズン時計株式会社) 2000. 04. 05 特許請求の範囲、実施例 & WO 98/53025 A1 例 1	1-10
A	JP 2002-220587 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 08. 09 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 59-138291 A(化成ワトニクス株式会社)1984. 08. 08 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-159509 A(株式会社関西新技術研究所)2000. 06. 13 特許請求の範囲、段落0014, 0020, 0023-0025 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2003-183643 A(ユニカ株式会社)2003. 07. 03 特許請求の範囲、実施例 2 (ファミリーなし)	1-10